

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 270 770 A1

4(51) G 01 N 23/20
G 01 N 23/223

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N / 314 834 1

(22) 18.04.88

(44) 09.08.89

(71) Bergakademie Freiberg, Direktorat für Forschung, Akademiestraße 6, Freiberg, 9200, DD
(72) Mücklich, Frank, Dipl.-Ing.; Oettel, Heinrich, Doz. Dr. sc. techn.; Flade, Tilo, Dr.-Ing., DD

(54) Röntgendiffraktometrisches Untersuchungsverfahren zur ortsabhängigen, simultanen Detektion von Variationen des Stöchiometriezustandes und Mikrodefekthaushaltes in einkristallinen Verbindungsstrukturen

(55) Untersuchungsverfahren, Detektion, Stöchiometriezustand, Mikrodefekthaushalt, Verbindungsstrukturen, Analyse, Probe, Oberfläche, Spektrum, Reflexe, Meßkanal, Primärstrahlintensität

(57) Die Erfindung ist auf dem Gebiet der zerstörungsfreien Analyse in einkristallinen Verbindungsstrukturen anwendbar. Erfindungsgemäß wird die auf ein Röntgendiffraktometer justierte Probe an ihrer polierten Oberfläche mit dem gesamten Spektrum einer Feinstrukturrohre bestrahlt. Die Impulse vom gebeugten Strahl des quasiverbotenen Reflexes werden im ersten Meßkanal mit dem Energiebereich der charakteristischen Linie des Anodenmaterials und die Impulse der Harmonischen dieses Reflexes im zweiten Meßkanal registriert. Die Monitoring der Primärstrahlintensität wird durch Registrierung der Probenfluoreszenzstrahlung in einem dritten Meßkanal vorgenommen. Die Translationsscanbewegung der Probe erfolgt mit einer realstrukturelevanten Schrittweite. Dieses Verfahren sichert die volle Intensität der charakteristischen Strahlung des Anodenmaterials zur Erkennung des geringen quasiverbotenen Reflexes und die geringe Intensität des Bremsspektrums.

Patentanspruch:

Röntgendiffrakrometrisches Untersuchungsverfahren zur ortsabhängigen simultanen Detektion von Variationen des Stöchiometriezustandes und Mikrodefekthaushaltes in Verbindungsstrukturen an einkristallinen Proben, gekennzeichnet dadurch, daß die auf ein Röntgendiffraktometer justierte Probe an ihrer polierten Oberfläche mit dem gesamten Spektrum einer Feinstrukturrohre bestrahlt wird, die Impulse vom gebeugten Strahl des quasiverbotenen Reflexes im ersten Meßkanal mit dem Energiebereich der charakteristischen Linie des Anodenelementes und die Impulse der Harmonischen dieses Reflexes im zweiten Meßkanal, dessen Energiefenster auf dem Doppelten dieser Energie feststeht, registriert werden, die Monitorisierung der Primärstrahlintensität durch Registrierung der Probenfluoreszenzstrahlung in einem dritten Meßkanal vorgenommen wird und eine Translationsscanbewegung der Probe mit einer realstrukturelevanten Schrittweite im Zusammenhang mit einem Strahldurchmesser von maximal dem Doppelten dieser Schrittweite erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein zerstörungsfreies Verfahren zur ortsabhängigen, simultanen Analyse von Variationen des Stöchiometriezustandes und Mikrodefekthaushaltes in einkristallinen Verbindungsstrukturen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bisher ist nach einer Veröffentlichung von FUJIMOTO (Jap. J. Appl. Phys. 23 (1984) 5, 1287-1289) bzw. dem Bericht über eine entsprechende Meßanlage (JET 2942: Japan Electronics Today News 3 (1984) 11, 14) ein Verfahren bekannt, bei dem man unter Einsatz einer Hochleistungsdrehanodenröhre (Leistung 30 kW) deren polychromatisches Primärstrahlspektrum (Mo oder Cu) zur Reflexion auf einen Monochromatorkristall einfallen läßt. Der reflektierte monochromatische Strahl trifft auf die einkristalline Oberfläche einer GaAs-Scheibe unter dem Glanzwinkel des quasiverbotenen (200)- oder (222)-Reflexes. In einem Quantendetektor wird die Intensität dieses Reflexes durch eine Rockingkurvenmessung registriert. Die Schwankung der genannten Intergeintensitäten entspricht dabei direkt den Stöchiometrieschwankungen der Bindungspartner in den untersuchten Kristallen. Die räumliche Auflösung liegt bei $1 \times 1 \text{ mm}^2$ und damit außerhalb der Größenordnung, in der Züchtungs- und damit Kristallparameter variieren.

Da der eigentliche Meßeffect dieses Verfahrens bei lediglich 0,1 % liegt und zwar von einer quasiverbotenen Reflexintensität, die absolut zwei Größenordnungen kleiner als die (fundamentale) Reflexintensitäten ist, ergeben sich Monitorisierungsprobleme der Primärstrahlintensität, die durch den Einsatz einer Mylarfolie im Primärstrahlengang nur ungenügend bewältigt wurden, da zusätzlich zu Primärstrahlschwankungen auch thermische Effekte am Monochromatorkristall und dessen Halterungen und Oberflächensstörungen der Probe auftreten. Informationen über Mikrodefekte bzw. deren elastische Verzerrungsfelder wurden bisher separat und vornehmlich über (zerstörende) Ätzzvorgänge der Probenoberflächen und dabei entstehende Ätzgruben bzw. Ätzaufrauungen sowie elektronenmikroskopische Verfahren gewonnen.

Zusammenfassend weisen die bekannten technischen Lösungen folgende Hauptnachteile auf:

- unzureichende Monitorisierung der Primärstrahlung,
- keine simultane Erfassung anderer Störeinflüsse (z. B. der Probe),
- geringes räumliches Auflösungsvermögen,
- relativ hoher technischer Aufwand.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines vielseitig aussagefähigen Untersuchungsverfahrens zur simultanen, ortsabhängigen Messung von Variationen des Stöchiometriezustandes und Mikrodefekthaushaltes in einkristallinen Verbindungsstrukturen, das mit vertretbarem technischem Aufwand auch für die Anwendung in der zerstörungsfreien Produktionskontrolle geeignet ist und Aussagen zu den Zusammenhängen zwischen Züchtungstechnologie und Realstruktur liefert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur röntgendiffrakrometrischen Untersuchung bereitzustellen, das es erlaubt, die lokalen Wechselbeziehungen zwischen Strukturinformationen simultan und ortsabhängig zu erfassen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Probe in die Diffraktometerachse eines Einkristall- oder exakt ansteuerbaren Texturdiffraktometers justiert wird. Als Primärstrahlquelle genügt eine konventionelle Feinstrukturrohre. Deren polychromatisches Spektrum fällt unmonochromatisiert unter dem Glanzwinkel eines quasiverbotenen Reflexes auf die Probe ein. Unter dem Streuwinkel dieses Reflexes wird ein Halbleiterdetektor vom gebeugten Strahl dieses quasiverbotenen Reflexes getroffen, und dessen Impulse werden in dem ersten Meßkanal mit dem Energiebereich der charakteristischen Linie registriert. Der zweite Meßkanal, dessen „Energiefenster“ auf dem Doppelten dieser Energie feststeht, registriert dadurch

automatisch die Impulse einer Harmonischen dieses o. g. Reflexes, also eines Fundamentalreflexes. Die Monitorisierung der Primärstrahlintensität sowie von Störeinflüssen durch Temperaturschwankungen, Drifterscheinungen und Oberflächenstörungen der polierten Probe geschieht ohne jeden zusätzlichen apparativen Aufwand im dritten Meßkanal des Halbleiterdetektors, dessen „Energiefenster“ auf der in der Probe angeregten Eigenstrahlung (Fluoreszenzstrahlung) steht. Eine Konvergenzblende vor der Probe sichert eine Ortsauflösung von besser als $100\text{ }\mu\text{m}$. Der Konvergenzwinkel realisiert die gesamte Rockingkurve ohne Probendrehung. Dieses Verfahren sichert die volle Intensität der charakteristischen Strahlung des Anodenmaterials zur Erzeugung des geringen quasiverbotenen Reflexes und die geringe Intensität des Bremspektrums zur Erzeugung des ohnehin starken Fundamentalreflexes sowie der Fluoreszenzstrahlung. Entscheidende Vorteile des Verfahrens sind:

- Die direkte Ausgabe aller drei Impulsdichten als integralintensitätsproportionale Größen und Maß für Stöchiometrieabweichung, Mikrodefektdichte und als Monitorisierungssignal,
- Wegfall jeglicher Probendrehungen während der Messung und damit Ausschaltung mechanischer Fehlereinflüsse,
- jeweils ausreichend hohe Impulsdichten zur zählstatistischen Absicherung des Meßeffektes,
- durch einfache translatorische scan-Bewegung der Probenoberfläche in deren Ebene mit einer Schrittweite von $(30 \dots 100)\text{ }\mu\text{m}$ erfolgt die ggf. vollautomatische Untersuchung einer gesamten Kristallscheibe mit hoher Intensitäts- und Ortsauflösung als exakt simultanes Verfahren und ermöglicht Rückschlüsse auf Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Meßparametern.

Ausführungsbeispiel:

Die Erfindung soll an nachfolgendem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden. Bei der Untersuchung von versetzungsfreien GaAs-Einkristallen wurden aus wachstumsbedingten Oszillationen der Ätzaufzucht und Band-Band-Lumineszenz sowie aus der TEM periodische Schwankungen der Dichte verzerrungswirksamer Mikrodefekte in Korrelation zu Stöchiometrieschwankungen vermutet. Die GaAs-Einkristallscheibe wird in die Diffraktometerachse eines ansteuerbaren Texturdiffraktometers justiert. Das polychromatische Spektrum einer konventionellen Co- K_α -Feinstrukturrohre läßt man unter dem Glanzwinkel des (200)-Reflexes auf die (100)-orientierte Probenoberfläche einstrahlen. Der Si(Li)-Halbleiterdetektor, positioniert unter dem Streuwinkel dieses Reflexes, registriert im ersten Meßkanal mit dem Energiefenster bei 6.93 keV (charakteristische Energie der Co- K_α -Strahlung) die Intensität des quasiverbotenen (200)-Reflexes, im zweiten Meßkanal mit dem Energiefenster bei 13.88 keV die Intensität des fundamentalen (400)-Reflexes und im dritten Meßkanal mit dem Energiefenster bei $9.24\text{--}11.72\text{ keV}$ die GaAs-Fluoreszenzstrahlung als Monitorisierungssignal. An den Variationen der ersten beiden Intensitäten lassen sich nach Korrektur durch das Monitorisierungssignal unmittelbar Stöchiometrie- und Mikrodefektdichteschwankungen halbquantitativ ablesen. Die Konvergenzblende, positioniert im Abstand von 10 mm von der reflektierenden Probenoberfläche, sichert eine Ortsauflösung unterhalb $100\text{ }\mu\text{m}$. Eine Translations-scan-Bewegung quer zur Streifenrichtung der untersuchten Kristalloberfläche mit Schrittweiten von $30\text{ }\mu\text{m}$ erlaubt die Linearanalyse dieser Realstrukturerscheinungen.

Global replace:

reflex → β reflex (reflections)
deflected → deflected (diffracted)

1

Translation of East German Patent Specification DD 270 770 A

1

**Method of X-ray diffraction measurement for the position-dependent
5 simultaneous detection of the variations of the stoichiometric state and
micro defect count in mono-crystalline structures of compounds**

Claim:

10 Method of X ray diffraction measurement for the position-dependent
simultaneous detection of the variations of the stoichiometric state and
micro defect count in structures of compounds in mono-crystalline
samples, characterised in that the polished surface of a sample mounted
on an X-ray diffraction meter is irradiated with the entire spectrum of a
15 fine structure tube, the pulses from the deflected ray of the quasi-
forbidden reflex are recorded in the first measurement channel, which has
the energy range of the characteristic line of the anode element, and the
pulses of the harmonics of this reflex are recorded in the second
measurement channel, of which the energy window is set to double the
20 amount of this energy, the monitoring of the primary ray intensity is
performed by recording the fluorescent radiation from the sample in a
third measurement channel and a scanning movement of the sample in
translation takes place with a real-structure-relevant step width in
conjunction with a ray diameter of a maximum of twice this step width.

25

Field of Use of the Invention.

The invention relates to a non-destructive method for the position-
dependent simultaneous analysis of variations in the stoichiometric state
30 and micro defect count in mono-crystalline compound structures.

Details of the Known State of the Art.

Hitherto, according to the publication by FUJIMOTO (Jap. J. Appl. Phys. 23 (1984) 5, 1287-1289) and the description of corresponding measuring apparatus (JET 2942: Japan Electronics Today News 3 (1984) 11, 14), there is known a method in which, using a high-power rotating anode tube (38 kW power), its polychromatic primary ray spectrum (Mo or Cu) is allowed to fall on a monochromator crystal and to be reflected. The reflected monochromatic ray strikes the mono-crystalline surface of a GaAs disk at the glancing angle of the quasi-forbidden (200)-or (222)-reflex. In a quantum detector the intensity of this reflex is recorded by a rocking curve measurement. In this arrangement the variation of the said integral intensity corresponds directly to the stoichiometric variations of the bonding partner in the crystals under investigation. The spatial resolution lies at $1 \times 1 \text{ mm}^2$ and accordingly outside the order of magnitude in which growth or cultivation parameters, and thereby crystal parameters, vary.

Since the actual measuring effect of this process lies at only 0.1 % and in fact of a quasi-forbidden reflex intensity which is in absolute terms two orders of magnitude smaller than usual (fundamental) reflex intensities, problems arise in monitoring the primary ray intensity, and these can only be inadequately overcome by the introduction of a Mylar film in the path of the primary ray, since, in addition to variations of the primary ray, also thermal effects on the monochromator crystal and its mountings and surface damage to the sample arise. Information about micro defects or their elastic distortion fields has hitherto been obtained separately and principally by (destructive) etching processes on the surface of the

sample, with consequent etching pits or etching rugosities, as well as by electron-microscope methods.

5 All in all, the known technical solutions have the following principal drawbacks:

- inadequate monitoring of the primary radiation
- no simultaneous determination of other disturbing influences (e.g. the sample),
- small spatial resolution possibilities,
- 10 - relatively high technical outlay.

The aim of the invention.

15 The aim of the invention is the provision of a method of investigation having many possibilities for the simultaneous position-dependent measurement of variations of the stoichiometric state and micro defect count in mono-crystalline compound structures, suitable for use in non-destructive production monitoring with an acceptable technical outlay, and delivering information on the relationships between growth
20 technology and real structure.

Details of the invention.

25 The invention is based on solving the technical problem of providing a method of X ray diffraction-measuring investigation which allows the local inter-relationships to be determined between items of structural information simultaneously and dependent on position. According to the invention the problem is solved in that the sample is positioned on the diffractometer axis of a mono-crystal- or accurately controllable texture
30 diffractometer. A conventional fine structure tube is sufficient as the

source of the primary ray. Its polychromatic spectrum falls, without having been monochromatised, on the sample under the glancing angle of a quasi- forbidden reflex. Under the scatter angle of this reflex a semi-conductor detector is struck by the deflected ray of this quasi-
5 forbidden reflex and its pulses are registered in the first measurement channel with the energy range of the characteristic line. The second measurement channel, of which the "energy window" is set to twice this energy, thereby registers automatically the pulses of a harmonic of this above- mentioned reflex therefore of a fundamental reflex. The
10 monitoring of the primary ray intensity as well as of disturbing influences through variations in temperature, occurrences of drift and surface defects on the polished sample is achieved, without any additional outlay on apparatus, in the third measurement channel of the semi-conductor detector, of which the "energy window" is set to the characteristic
15 radiation excited in the sample (fluorescent radiation). A convergence shutter in front of the sample ensures a position resolution of better than 100 μm . The convergence angle achieves the entire rocking curve without the sample having to be rotated. This process ensures the full intensity of the characteristic radiation of the anode material for generating the
20 minimum quasi-forbidden reflex and the minimum intensity of the braking spectrum for producing the immediately strong fundamental reflex as well as the fluorescent radiation. Decisive advantages of the process are:

- the direct production of all three pulse densities as integral-intensity-proportional magnitudes and the measures of stoichiometric departure,
25 micro defect density and as a monitoring signal,
- the elimination of any rotation of the sample during the measurement and thereby the elimination of the influence of mechanical faults,
- respective sufficiently high pulse densities for the statistical checking of the measured effect,

- by simple translatory scanning movement of the surface of the sample in its own plane with a step width of a (30...100) μm , the possibly fully automatic investigation of an entire crystal plate takes place with high intensity and spatial resolution as an exactly simultaneous process and allows reverse conclusions to be made with regard to interactions between the different measured parameters.

Embodiment by Way of Example.

- 10 The invention will be further explained in the following embodiment by way of example.

In the investigation of fault-free GaAs mono-crystals, distortion-causing micro-defects in correlation with stoichiometric variations, were suspected as a result of growth-related oscillations of the etching roughness and of
15 band-band luminescence as well as periodic variations of the density observed in the TEM.

The GaAs mono-crystal plate is placed on the diffractometer axis of a controllable texture diffractometer. The polychromatic spectrum of a
20 conventional Co-K α -fine structure tube is caused to fall on the (100)-orientated sample surface under the glancing angle of the (200) reflex. The Si (Li)-semi-conductor detector, positioned under the scatter angle of this reflex, registers in the first measurement channel with an energy window of 6.93 keV (characteristic energy of the Co-K α -radiation) the
25 intensity of the quasi-forbidden (200) reflex, in the second measurement channel having the energy window at 13.86 keV the intensity of the fundamental (400)-reflex, and in the third measurement channel (9.24-11.72 keV.) the GaAs fluorescent radiation is measured to form the monitoring signal. From the variations of the first two intensities, after
30 correction by the monitoring signal, the variations in stoichiometry and in

micro defect density can be directly read off semi-quantitatively. The convergence shutter positioned at spacing of 10 mm from the reflecting surface of the sample ensures a positional resolution below 100 μm . A translatory scanning movement transverse to the direction of the strip of the crystal surface under investigation, with a step width of 30 μm , allows the linear analysis of these real structure phenomena.